



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 4月10日

出願番号

Application Number:

特願2000-108412

出願人

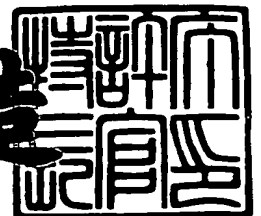
Applicant (s):

ソニー株式会社

2001年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3023091

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000192502

【提出日】 平成12年 4月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 原 史子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 杉山 毅

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100080883

【弁理士】

【氏名又は名称】 松隈 秀盛

【電話番号】 03-3343-5821

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012645

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 1 0 8 4 1 2

【包括委任状番号】 9707386

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質および非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極集電体上に正極活物質層が形成された正極の、該正極活物質層に含有される正極活物質において、以下のことを特徴とする正極活物質。

(イ) 正極活物質が、 Li と他の金属との複合酸化物である。

(ロ) 正極活物質の平均粒径が、 $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【請求項 2】 請求項 1 記載の正極活物質は以下のことを特徴とする。

(イ) 正極活物質は、最小粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、最大粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下である。

【請求項 3】 請求項 1 記載の正極活物質は以下のことを特徴とする。

(イ) 正極活物質の比表面積が、 $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

【請求項 4】 請求項 1、2、または 3 記載の正極活物質は以下のことを特徴とする。

(イ) Li と他の金属との複合酸化物は、 LiCoO_2 である。

【請求項 5】 請求項 1、2、3、または 4 記載の正極活物質は以下のことを特徴とする。

(イ) 正極は、非水電解質二次電池に用いる。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、または 4 記載の正極活物質は以下のことを特徴とする。

(イ) 正極は、非水ゲルポリマー二次電池または固体電解質二次電池に用いる。

(ロ) 上記非水ゲルポリマー二次電池または上記固体電解質二次電池は、アルミラミネートパックを用いる。

【請求項 7】 正極集電体上に正極活物質を含有する正極活物質層が形成された正極と、負極集電体上に負極活物質層が形成された負極とを有する非水電解質二次電池において、以下のことを特徴とする非水電解質二次電池。

(イ) 正極活物質は、 Li と他の金属との複合酸化物である。

(ロ) 正極活物質の平均粒径は、 $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【請求項 8】 請求項 7 記載の非水電解質二次電池は以下のことを特徴とする。

(イ) 正極活物質は、最小粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、最大粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下である。

【請求項 9】 請求項 7 記載の非水電解質二次電池は以下のことを特徴とする。

(イ) 正極活物質の比表面積が、 $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

【請求項 10】 請求項 7、8、または 9 記載の非水電解質二次電池は以下のことを特徴とする。

(イ) Li と他の金属との複合酸化物は、 LiCoO_2 である。

【請求項 11】 請求項 7、8、9、または 10 記載の非水電解質二次電池は以下のことを特徴とする。

(イ) 正極は、非水ゲルポリマー二次電池または固体電解質二次電池に用いる。

(ロ) 上記非水ゲルポリマー二次電池または上記固体電解質二次電池は、アルミラミネートパックを用いる。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極活物質および非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ (VTR)、携帯電話、携帯用コンピューター等のポータブル電子機器が多く登場し、これらのポータブル電子機器を駆動するための電源として、経済性や省資源の目的から二次電池が使用され、近年その用途は急速に拡大しつつある。また、電子機器の小型化、高性能化に伴い、用いられる電池は小型、軽量で且つ高容量であることが求められている。このため、これらのポータブル電子機器の電源として、二次電池の中でも特に、高エネルギー密度の非水電解質二次電池が実用化されている。

【0003】

非水電解液二次電池の一例である、非水系リチウムイオン二次電池は、充電時に正極中のリチウムが電解液を介して負極中にドーブされ、放電時には負極中のリチウムが電解液を介して正極中にドーブされるという電気化学的な可逆反応を

利用した電池であり、電解液としてリチウム塩を溶解した非水系溶媒を用いている。このため、電解液の漏れの防止のために、剛性を備えた金属製のハード・セル（正極蓋及び負極缶）を使用する必要がある。

【0004】

しかし、金属製のハード・セルの使用は、最近の二次電池に対する軽量化、小型化、更に薄型化の強い要請に十分に答えられないという問題がある。また、電子機器のいっそうの小型化に伴ない、二次電池に対しては形状の自由度を高めることも要請されているが、金属製のハード・セルの使用は形状に関する要請にも十分に答えられない。

【0005】

そこで、これらの問題を解決する二次電池として、非水ゲルポリマー二次電池が提案され、薄型や折り曲げ可能な電池として研究開発が活発に進められている。この非水ゲルポリマー二次電池は、正極集電体上に正極活物質層が形成された正極と、負極集電体上に負極活物質が形成された負極とを有し、正極の正極活物質層と負極の負極活物質層との間に電解質含有ゲル層が挟持された構造を有している。

【0006】

このような非水ゲルポリマー二次電池の電解質含有ゲル層においては、電解液がゲルマトリックス中に保持されている。従って、非水ゲルポリマー二次電池においては、電解液の液漏れの問題がなくなるので、ハード・セルが不要となり、いっそうの小型化、軽量化、薄型化、形状自由度の向上が実現されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従来の非水ゲルポリマー二次電池では、正極活物質としてコバルト酸リチウムが用いられてきたが、アルミラミネートパックを用いる非水ゲルポリマー二次電池においては、高温保存試験等による膨れを改善することが大きな課題となっている。この膨れにより、アルミラミネートパックを収納しているハウジングが破損するおそれがあるからである。

【0008】

本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、高温保存時の膨れを抑制・改善することができる正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の正極活物質は、正極集電体上に正極活物質層が形成された正極の、該正極活物質層に含有される正極活物質において、以下のものである。すなわち、
(イ) 正極活物質が、Li と他の金属との複合酸化物である。(ロ) 正極活物質の平均粒径が、 $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0010】

また、上述の正極活物質は以下のものである。すなわち、(イ) 正極活物質は、最小粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、最大粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下である。

【0011】

また、上述の正極活物質は以下のものである。すなわち、(イ) 正極活物質の比表面積が、 $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

【0012】

また、上述の正極活物質は以下のものである。すなわち、(イ) Li と他の金属との複合酸化物は、 LiCoO_2 である。

【0013】

また、上述の正極活物質は以下のものである。すなわち、(イ) 正極は、非水電解質二次電池に用いる。

【0014】

また、上述の正極活物質は以下のものである。すなわち、(イ) 正極は、非水ゲルポリマー二次電池または固体電解質二次電池に用いる。(ロ) 上記非水ゲルポリマー二次電池または上記固体電解質二次電池は、アルミラミネートパックを用いる。

【0015】

また、本発明の非水電解質二次電池は、正極集電体上に正極活物質を含有する正極活物質層が形成された正極と、負極集電体上に負極活物質層が形成された負

極とを有する非水電解質二次電池において、以下のものである。すなわち、（イ）正極活物質は、 Li と他の金属との複合酸化物である。（ロ）正極活物質の平均粒径は、 $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0016】

また、上述の非水電解質二次電池は以下のものである。すなわち、（イ）正極活物質は、最小粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、最大粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下である。

【0017】

また、上述の非水電解質二次電池は、以下のものである。すなわち、（イ）正極活物質の比表面積が、 $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

【0018】

また、上述の非水電解質二次電池は以下のものである。すなわち、（イ） Li と他の金属との複合酸化物は、 LiCoO_2 である。

【0019】

また、上述の非水電解質二次電池は以下のものである。（イ）正極は、非水ゲルポリマー二次電池または固体電解質二次電池に用いる。（ロ）上記非水ゲルポリマー二次電池または上記固体電解質二次電池は、アルミラミネートパックを用いる。

【0020】

本発明の正極活物質および非水電解質二次電池によれば、正極活物質が、 Li と他の金属との複合酸化物であり、正極活物質の平均粒径が、 $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にあるので、正極活物質の比表面積が小さくなり反応面積が減少し、その結果、高温保存時におけるガスの発生が抑制される。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、正極活物質および非水電解質二次電池に係る発明の実施の形態について説明する。

【0022】

まず、非水電解質二次電池の構成について説明する。図1は、非水電解質二次電池に係る発明の実施の形態を示す図である。具体的には、非水電解質二次電池

の一例として、非水ゲルポリマー二次電池を示すものである。

【 0 0 2 3 】

本発明の非水ゲルポリマー二次電池は、正極集電体上に正極活物質層が形成された正極と、負極集電体上に負極活物質層が形成された負極と、正極の正極活物質層上並びに負極の負極活物質層上にそれぞれ形成された電解液含有ゲル層とを有し、正極側並びに負極側の電解液含有ゲル層同士が互いに重ね合わされた構造の電極体を有している。この構造の電極体は、正極リードと負極リードとを接合した後に、図 1 に示すように、一对のラミネートフィルム 4 と 5 とで密封することにより非水ゲルポリマー二次電池の完成品となる。

【 0 0 2 4 】

なお、本発明の非水ゲルポリマー二次電池においては、必要に応じて電解液含有ゲル層同士の間には多孔質セパレータ（例えば、ポリエチレンやポリプロピレン製の微多孔膜）を配設してもよい。セパレータを配設することにより、両電極活物質層の物理的接触を完全に避けることができる。

【 0 0 2 5 】

正極に用いる正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物や、 LiMO_2 （式中 M は一種以上の遷移金属を表し、この遷移金属 M としては、Co、Ni、Mn 等が望ましい。）により表せる、リチウムと他の金属との複合酸化物等を使用することができる。

【 0 0 2 6 】

このようなりチウム複合酸化物としては LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ （式中 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、また $0.01 \leq y \leq 0.10$ である。）、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、 $0 < y < 1$ である。）、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （式中 M は遷移金属、B、Al、Ga、In の中の少なくとも 1 種を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ であり、また $0.7 \leq y \leq 1.0$ である。）、 LiMn_2O_4 等であることが望ましい。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。

【 0 0 2 7 】

正極活物質がリチウムと他の金属との複合酸化物である場合においては、平均粒径は $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。ここで、平均粒径とは粒度分布曲線を描いたときに、全面積に対して 50% の面積に相当する粒径をいう。

【 0 0 2 8 】

また、正極活物質がリチウムと他の金属との複合酸化物の場合においては、最小粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、最大粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。ここで、最小粒径とは粒度分布曲線を描いたときに全面積に対して、粒径の小さい方から 5% の面積に相当する粒径をいう。また、最大粒径とは粒度分布曲線を描いたときに全面積に対して、粒径の小さい方から 95% の面積に相当する粒径をいう。

【 0 0 2 9 】

また、正極活物質がリチウムと他の金属との複合酸化物の場合においては、正極活物質の比表面積が、 $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが望ましい。

【 0 0 3 0 】

正極は、上述した正極活物質とアセチレンブラック等の導電剤とをポリフッ化ビニリデン等の結着剤と共に溶媒中に分散した分散液を、アルミニウム箔等の正極集電体上に薄膜状に塗布・乾燥して正極活物質層を形成することにより得られる。

【 0 0 3 1 】

このように、正極活物質層は正極活物質を含有する。正極活物質層は、正極集電体の片面もしくは両面に形成してもよい。また、所望の正極活物質層密度を得るために、必要に応じてプレス処理を施してもよい。

【 0 0 3 2 】

負極活物質としては、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料、たとえば難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度

で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。

【0033】

負極としては、上述した負極活物質をポリフッ化ビニリデン等の結着剤と共に溶媒中に分散した分散液を、銅箔等の負極集電体上に薄膜状に塗布・乾燥して負極活物質層を形成することにより得られる。負極活物質層は、負極集電体の片面もしくは両面に形成してもよい。また、所望の負極活物質層密度を得るために、必要に応じてプレス処理を施してもよい。

【0034】

電解液含有ゲル層は、ゲルのマトリックスを構成可能な樹脂とその樹脂を膨潤させる溶媒と電解質とからなる電解液含有ゲル層形成用組成物を成膜したものである。

【0035】

電解液含有ゲル層の形成は、電解液含有ゲル層形成用組成物が常温でゼリー状で流動性が十分でないため、一般には加熱して液状化させて行う。この場合、ゲルの電極への染み込み（即ち、電解液の電極活物質層への染み込み）を向上させるために、電解質を溶解させるための溶媒よりも沸点の低い溶媒を希釈溶媒として使用することができる。

【0036】

また、電解液含有ゲル層の形成の際の電解液含有ゲル層形成用組成物の加熱温度としては、その組成物が液状になる温度以上、且つそれらに含まれる溶媒のうち最も沸点の低い溶媒の沸点よりも低い温度を採用する。

【0037】

電解液含有ゲル層形成用組成物に用いる樹脂としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリル、ポリフォスファゼンゲル変成ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマーなどもしくはフッ素系ポリマーとして、例えばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-c o -ヘキサフル

オロプロピレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-*c o*-テトラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-*c o*-トリフルオロエチレン)などおよびこれらの混合物が各種使用できるが、勿論、これらに限定されるものではない。

【0038】

また、溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等を挙げることができる。

【0039】

また、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩を挙げることができる。

【0040】

ラミネートフィルムの構成としては、たとえば下記に示される材料を使用することができる。ここで、使用するプラスチック材料として、次の略称を使う。すなわち、ポリエチレンテレフタレート：PET、溶融ポリプロピレン：PP、無延伸ポリプロピレン：CPP、ポリエチレン：PE、低密度ポリエチレン：LDPE、高密度ポリエチレン：HDPE、直鎖状低密度ポリエチレン：LLDPE、ナイロン：Nyである。また、耐透湿性のバリア膜として用いる金属材料のアルミニウムにALの略称を用いる。

【0041】

最も一般的な構成は、外装層／金属膜／シーラント層＝PET／AL／PEである。また、この組み合わせばかりでなく、以下に示すような他の一般的なラミネートフィルムの構成を採用することができる。すなわち、外装層／金属膜／シーラント層＝Ny／AL／CPP、PET／AL／CPP、PET／AL／PET／CPP、PET／Ny／AL／CPP、PET／Ny／AL／Ny／CPP、PET／Ny／AL／Ny／PE、Ny／PE／AL／LLDPE、PET／PE／AL／PET／LDPE、またはPET／Ny／AL／LDPE／CPPとすることができる。なお、金属膜としてはAL以外の金属を採用することができることはもちろんである。

【 0 0 4 2 】

つぎに、非水電解質二次電池の製造方法について説明する。

最初に、正極集電体上に正極活物質層を形成することにより正極を作製する。

次に、常温を超える温度に正極を加熱しながら、正極の正極活物質層上に電解質含有ゲル層を形成する。

【 0 0 4 3 】

ここで、電解液含有ゲル層は、片面逐次塗布装置により片面塗布又は片面ずつ両面塗布することができる。即ち、巻き出しロールから巻き出された電極は、電極予熱装置で加熱され、そしてその片面の電極活物質層上にコーターヘッドから電解液含有ゲル層形成用組成物が塗布される。塗布された電解液含有ゲル層形成用組成物は、ドライヤーを通過する際に乾燥し電解液含有ゲル層となる。電解液含有ゲル層が形成された電極は、巻き取りロールに巻き取られる。

【 0 0 4 4 】

また、電解液含有ゲル層は、両面同時塗布装置により両面同時に塗布することもできる。即ち、巻き出しロールから巻き出された電極は、電極予熱装置で加熱され、そしてその両面の電極活物質層上にコーターヘッドから電解液含有ゲル層形成用組成物が同時に塗布される。塗布された電解液含有ゲル層形成用組成物は、ドライヤーを通過する際に乾燥し電解液含有ゲル層となる。電解液含有ゲル層が形成された電極は、巻き取りロールに巻き取られる。

【 0 0 4 5 】

なお、プレスが必要とされる場合には、例えば、電極活物質層形成後であって、電解液含有ゲル層形成前に、一般的なプレスロール装置によりプレスすることができる。

【 0 0 4 6 】

次に、正極を作製する場合と同様に、負極集電体上に負極活物質層を形成することにより負極を作製し、ついで、常温を超える温度に負極を加熱しながら、負極の負極活物質層上に電解液含有ゲル層を形成する。

【 0 0 4 7 】

そして、正極側並びに負極側の電解液含有ゲル層を互いに重ね合わせる。これ

により電極体が得られる。

【 0 0 4 8 】

得られた電極体から電池完成品製造のための組み込みは、電解液含有ゲル層形成後の電極をスリットして組み込む方法や、逆に電極をスリットしてから電解液含有ゲル層を形成して組み込む方法、あるいはこの二つの方法を組み合わせて一方の電極は電解液含有ゲル層形成後にスリットし、他方の電極はスリットしてから電解液含有ゲル層を形成して組み込む方法により行うことができる。また、電極の片面のみ電解液含有ゲル層を形成してスリットし、その後に電極の他面に電解液含有ゲル層を形成してから組み込む方法等により行うことができる。

【 0 0 4 9 】

なお、電池素子は活物質層を塗布していない集電体の部分にリード線を溶接した後、両極の活物質層が対向するように重ね合わせる。この重ね合わせ方としては、所望の大きさに切り取られた電極を重ねる方法や、重ねた電極を巻く方法等がある。

【 0 0 5 0 】

このようにして作製された電池素子は、ラミネートフィルムの間に挟んだ後、両電極の電解液含有ゲル層の密着性を上げるためにプレスを行い、電池素子が外気と触れないようにシールが施される。これにより図1に示すような、アルミラミネートパックを用いた非水ゲルポリマー二次電池が得られる。

【 0 0 5 1 】

本発明における電解液含有ゲル層形成用組成物塗布前の電極予熱の方法は、特に限定するものではなく、温度調節したロールを通す方法や温度調節した空気の送風による方法、赤外線ランプを設ける方法等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

なお、本発明は、非水ゲルポリマー二次電池ばかりでなく、非水電解液二次電池や固体電解質二次電池等に適用できることはもちろんである。

【 0 0 5 3 】

固体電解質は、リチウム塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物としては、ポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体などのエーテル系高分子

、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系、ポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o*ーヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素系高分子などを単独、または混合して用いることができる。

【0054】

また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0055】

【実施例】

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。

【0056】

実施例 1

（正極の作製）

以下の正極活物質層組成の懸濁液をディスパーにて4時間混合し、これを厚さ20 μ mのアルミニウム箔の両面にパターン塗布した。塗布パターンは、両面とも塗布長160mm、未塗布部分長30mmの繰り返しで、両面の塗り始め及び塗り終わりの位置は互いに一致するように制御した。

【0057】

正極活物質層組成	重量部
LiCoO ₂	100
ポリフッ化ビニリデン（平均分子量30万）	5
カーボンブラック（平均粒径15nm）	10
N-メチル-2-ピロリドン	100

ここで、LiCoO₂は、表1に示すように、平均粒径10 μ m、最小粒径5 μ m、最大粒径18 μ m、および比表面積0.25m²/gである。

【0058】

【表 1】

正極活物質の粒度分布及び比表面積

	平均粒径 (50%粒径) μm	最小粒径 (5%粒径) μm	最大粒径 (95%粒径) μm	比表面積 m^2/g
実施例 1	10	5	18	0.25
実施例 2	16	7	40	0.23
実施例 3	22	9	50	0.21
比較例 1	6	3	12	0.51
比較例 2	8	5	16	0.38

【0059】

両面塗布後の正極原反は、線圧 300 kg/cm でプレスした。正極厚及び正極活物質層密度は、プレス後においてそれぞれ $100\text{ }\mu\text{m}$ 及び 3.45 g/cc であった。

【0060】

(負極の作製)

以下の負極活物質層組成の懸濁液をディスパーにて4時間混合し、これを厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の両面にパターン塗布した。塗布パターンは、両面とも塗布長 160 mm 、未塗布部分長 30 mm の繰り返しで、両面の塗り始め及び塗り終わりの位置は互いに一致するように制御した。

【0061】

負極活物質層組成	重量部
人造グラファイト (平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$)	100
ポリフッ化ビニリデン (平均分子量 30 万)	15
N-メチル-2-ピロリドン	200

【0062】

両面塗布後の負極原反は、線圧 300 kg/cm でプレスした。負極厚及び負極活物質層密度は、プレス後においてそれぞれ $90\text{ }\mu\text{m}$ 及び 1.30 g/cc であった。

【0063】

(電解液含有ゲル層の形成)

以下の電解液含有ゲル層形成用組成物を70℃加熱状態でディスパーにて1時間混合し、これを層厚20 μ mになるように負極の両面の負極活物質層上にパターン塗布し、また、正極の両面の正極活物質層上に、層厚20 μ mになるようにパターン塗布した。このとき、ドライヤーは実質的にジメチルカーボネートだけが蒸発するように調製した。

【0064】

電解液含有ゲル層形成用組成物	重量部
ポリ(ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン)共重合体 ^{*1}	5
ジメチルカーボネート(DMC)	75
電解液(LiPF ₆ :1.2モル/リットル) ^{*2}	20

ここで、*1:ヘキサフルオロプロピレン含有量=6部

*2:電解液使用溶媒:エチレンカーボネート(EC)/
プロピレンカーボネート(PC)/γ-ブチロラクトン
(GBL)=4/3/3

【0065】

なお、正極及び負極は、電解液含有ゲル層の形成に際し、電極予熱装置を所定の温度60℃に設定して加熱した。

【0066】

つぎに、電解液含有ゲル層が形成された負極原反を40mm幅に裁断し、帯状電極のパンケーキを作製した。そして、正極原反を38mm幅に裁断し、帯状電極のパンケーキを作製した。

【0067】

(電池の作製)

その後、正負両電極にそれぞれリード線を溶接し、さらに互いの電極活物質層面が対向するように貼り合わせた後、圧着し、組み込み部に送り、電池素子を形成した。そしてラミネートフィルムに覆われる形で電池素子を挟み込んだ上、ラミネートフィルムを溶着して図1に示すような非水ゲルポリマー二次電池を作製した。このように、本実施例の非水ゲルポリマー二次電池は、アルミラミネート

パックを用いている。なお、ラミネートフィルムとしては、外側からナイロンーアルミニウムー無延伸ポリプロピレン（C P P）を積層したものであり、厚さはナイロンが $30\ \mu\text{m}$ 、アルミニウムが $40\ \mu\text{m}$ 、C P P が $30\ \mu\text{m}$ であり、全体の積層の厚さが $100\ \mu\text{m}$ のものを用いた。

【0068】

実施例 2

正極活物質の物理的性状が異なる以外は実施例 1 と同様である。すなわち、正極活物質 LiCoO_2 は、表 1 に示すように、平均粒径 $16\ \mu\text{m}$ 、最小粒径 $7\ \mu\text{m}$ 、最大粒径 $40\ \mu\text{m}$ 、および比表面積 $0.23\ \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0069】

実施例 3

正極活物質の物理的性状が異なる以外は実施例 1 と同様である。すなわち、正極活物質 LiCoO_2 は、表 1 に示すように、平均粒径 $22\ \mu\text{m}$ 、最小粒径 $9\ \mu\text{m}$ 、最大粒径 $50\ \mu\text{m}$ 、および比表面積 $0.21\ \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0070】

比較例 1

正極活物質の物理的性状が異なる以外は実施例 1 と同様である。すなわち、正極活物質 LiCoO_2 は、表 1 に示すように、平均粒径 $6\ \mu\text{m}$ 、最小粒径 $3\ \mu\text{m}$ 、最大粒径 $12\ \mu\text{m}$ 、および比表面積 $0.51\ \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0071】

比較例 2

正極活物質の物理的性状が異なる以外は実施例 1 と同様である。すなわち、正極活物質 LiCoO_2 は、表 1 に示すように、平均粒径 $8\ \mu\text{m}$ 、最小粒径 $5\ \mu\text{m}$ 、最大粒径 $16\ \mu\text{m}$ 、および比表面積 $0.38\ \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0072】

つぎに、上述のように作製した実施例 1～3、および比較例 1、2 について評価を行った。評価項目は、膨れ率と容量維持率である。

【0073】

まず、膨れ率について説明する。膨れ率はつぎのように測定する。最初に、各

実施例および各比較例の電池をそれぞれ複数本用意する。つぎに、各電池を 4.2 V、500 mA、2 時間 30 分の条件で充電し、そのときの電池の厚みを測定する。その後、表 2 に示す一定温度および一定期間の条件、すなわち 23℃で 1 ヶ月、35℃で 1 ヶ月、45℃で 1 ヶ月、60℃で 1 ヶ月、および 90℃で 4 時間の各条件で各電池を保存する。つぎに、保存終了の 1 時間後の各電池の厚みを測定する。そして、保存前後の厚みの差を膨れ量とした。ここで、膨れ率はつぎのように定義する。すなわち、膨れ率 (%) = (膨れ量 / 保存前の厚み) × 100 である。

【0074】

なお、電池の厚みの測定方法はつぎによる。すなわち、電池を水平な平面を有する台の上におき、この平面に平行でありかつ電池の表面部より大きな円盤をこの電池上に下ろす。電池の厚みは、この円盤に 300 g の荷重をかけた状態で測定した。なお、電池の表面部が平面でないときは、電池の表面部の一番高いところが電池の厚みとなる。

【0075】

なお図 1 において、 $L = 62 \text{ mm}$ 、 $W = 35 \text{ mm}$ 、 $D = 3.8 \text{ mm}$ である。また、素子面積は $56 \text{ mm} \times 34 \text{ mm} = 1904 \text{ mm}^2$ である。したがって、電池の表面部が平面であるときは、電池に加わる圧力は 0.16 gf/mm^2 となる。

【0076】

つぎに、容量維持率について説明する。まず、各々の電池に対して、23℃、5 時間率 (0.2 C) の定電流定電圧充電を上限 4.2 V まで 15 時間行い、つぎに 0.2 C の定電流放電を終止電圧 2.5 V 間で行った。放電容量はこのように決定し、これを 100% とした。つぎに、上述の充電条件で充電をした後に、表 2 に示す一定温度および一定期間の条件、すなわち 23℃で 1 ヶ月、35℃で 1 ヶ月、45℃で 1 ヶ月、60℃で 1 ヶ月、および 90℃で 4 時間の各条件で各電池を保存する。つぎに、上述の放電条件で放電し、さらに上述の充電、放電条件で 5 回充放電を繰り返す。この 5 回目の放電容量を測定し、上述の 100% の放電容量と比較して % 表示をした。なお、実施例 1～3 および比較例 1, 2 のそ

れぞれにおける 1 0 0 % の容量、すなわち保存前の容量はほぼ同じであった。

【 0 0 7 7 】

保存後の膨れ率の測定結果は表 2 に示すとおりである。ここで、膨れ率が 5 % 以下であれば、実用上問題がないことから、膨れ率 5 % を評価の基準とした。表 2 からわかるように、実施例 1 では膨れ率が 0 ～ 5 % の範囲にあり、良好な結果が得られた。また、実施例 2 では、膨れ率が 0 ～ 3 % の範囲内にあり、良好な結果が得られた。また、実施例 3 においては、膨れ率が 0 ～ 2 % の範囲内にあり、良好な結果が得られた。これに対して比較例 1 では、2 3 ℃ 1 ヶ月の条件を除き、膨れ率が 1 0 ～ 2 5 % と高い値を示した。また、比較例 2 では、2 3 ℃ 1 ヶ月の条件を除き、膨れ率が 9 ～ 2 0 % と高い値を示した。

【 0 0 7 8 】

【表 2】

保 存 後 の 膨 れ 率

試験条件 温度 保存期間	膨 れ 率				
	実施例 1 (平均粒径 = 10 μ m)	実施例 2 (平均粒径 = 16 μ m)	実施例 3 (平均粒径 = 22 μ m)	比較例 1 (平均粒径 = 6 μ m)	比較例 2 (平均粒径 = 8 μ m)
2 3 ℃ 1 ヶ月	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
3 5 ℃ 1 ヶ月	3 %	2 %	2 %	1 0 %	9 %
4 5 ℃ 1 ヶ月	3 %	2 %	2 %	1 5 %	1 2 %
6 0 ℃ 1 ヶ月	3 %	3 %	2 %	2 0 %	1 5 %
9 0 ℃ 4 時間	5 %	3 %	2 %	2 5 %	2 0 %

【 0 0 7 9 】

これらのことから、実施例 1 ～ 3 に用いられた正極活物質においては、膨れ率において良好な結果が得られることがわかる。すなわち、実施例 1 ～ 3 では、正極活物質の平均粒径が、1 0 ～ 2 2 μ m の範囲にある。また、正極活物質は、最小粒径が 5 μ m 以上であり、最大粒径が 5 0 μ m 以下である。また、正極活物質の比表面積が、0. 2 5 m² / g 以下である。

【 0 0 8 0 】

このように、実施例 1 ～ 3 の正極活物質において、膨れ率に良好な結果が得

られたのはつぎの理由に基づくものと考えられる。すなわち、高温保存による電池の膨れはガスの発生によるものと考えられる。また、ガス発生の原因としては、正極活物質の表面と電解液の接触によりその表面で反応が生じ、 CO_2 や炭化水素の分解ガスが発生するためと考えられる。ここで、実施例 1～3 の正極活物質の表面積は、比較例 1, 2 の正極活物質の表面積よりも小さいので、上述の反応すべき表面積が小さく分解反応が抑制されるものと考えられる。その結果、この分解ガスに基づく電池の膨れが抑制されるものと考えられる。

【0081】

保存後の容量維持率の測定結果は表 3 に示すとおりである。表 3 からわかるように、実施例 1 では容量維持率が 94～98% の範囲にあり、良好な結果が得られた。実施例 2 では、容量維持率が 96～98% の範囲内にあり、良好な結果が得られた。また、実施例 3 においては、容量維持率が 97～98% の範囲内にあり、良好な結果が得られた。これに対して、比較例 1 では容量維持率が 90～95% と実施例 1～3 に比較して低い値を示した。また、比較例 2 では容量維持率が 92～96% と実施例 1～3 に比較して低い値を示した。

【0082】

【表 3】

保 存 後 の 容 量 維 持 率

試験条件 温度 保存期間	容 量 維 持 率				
	実施例 1 (平均粒径= 10 μm)	実施例 2 (平均粒径= 16 μm)	実施例 3 (平均粒径= 22 μm)	比較例 1 (平均粒径= 6 μm)	比較例 2 (平均粒径= 8 μm)
23℃ 1ヶ月	97%	98%	98%	95%	96%
35℃ 1ヶ月	96%	98%	98%	94%	95%
45℃ 1ヶ月	95%	97%	97%	92%	93%
60℃ 1ヶ月	94%	96%	98%	90%	92%
90℃ 4時間	98%	98%	98%	90%	94%

【0083】

これらのことから、実施例 1～3 に用いられた正極活物質においては、保存後の容量維持率において良好な結果が得られることがわかる。すなわち、実施例 1

～3では、正極活物質の平均粒径が、 $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にある。また、正極活物質は、最小粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、最大粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下である。また、正極活物質の比表面積が、 $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

【0084】

このように、実施例津1～3の正極活物質において、容量維持率に良好な結果が得られたのはつぎの理由に基づくものと考えられる。すなわち、上述のように、実施例1～3の正極活物質の表面積は、比較例1, 2の正極活物質の表面積よりも小さいので、上述の反応すべき表面積が小さく分解反応を抑制するものと考えられる。この反応面積の減少により、正極活物質の劣化の速度も抑制されるものと考えられる。

【0085】

以上のことから、本実施例によれば、アルミラミネートパックを用いる非水ゲルポリマー二次電池において顕著な問題である、高温保存時の膨れを抑制・改善することができる。また、放電容量維持率を向上させることができる。すなわち、正極活物質が、Liと他の金属との複合酸化物であり、正極活物質の平均粒径が、 $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にあるので、正極活物質の比表面積が小さくなり反応面積が減少し、その結果、高温保存時におけるガスの発生が抑制される。その結果、高温保存時の膨れを抑制・改善することができる。また、放電容量維持率を向上させることができる。

【0086】

【発明の効果】

本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。

正極活物質が、Liと他の金属との複合酸化物であり、正極活物質の平均粒径が、 $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にあるので、高温保存時の膨れを抑制・改善することができる。また、放電容量維持率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

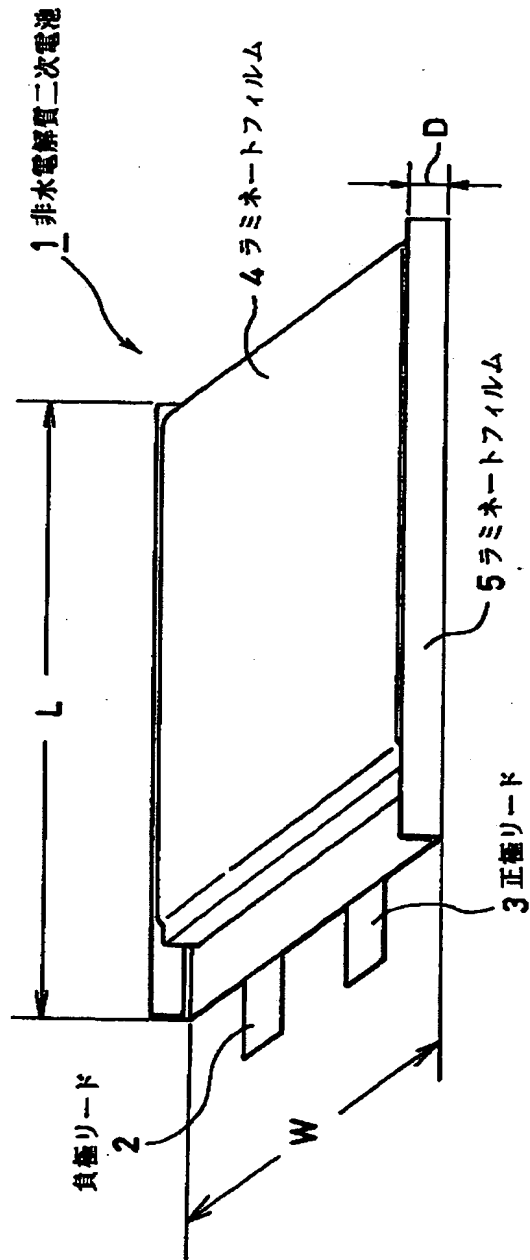
非水電解質二次電池に係る発明の実施の形態を示す図である。

【符号の説明】

1 …… 非水電解質二次電池、2 …… 負極リード、3 …… 正極リード、4, 5 ……
ラミネートフィルム

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温保存時の膨れを抑制・改善することができる正極活物質および非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解質二次電池 1 は、正極集電体上に正極活物質を含有する正極活物質層が形成された正極と、負極集電体上に負極活物質層が形成された負極とを有する。また、非水電解質二次電池 1 は、非水ゲルポリマー二次電池であり、外装はラミネートフィルム 4, 5 よりなる。正極活物質は、Li と他の金属との複合酸化物である。また、正極活物質の平均粒径は、 $10 \sim 22 \mu\text{m}$ の範囲にある。また、正極活物質は、最小粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であり、最大粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下である。また、正極活物質の比表面積は、 $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社